



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年10月23日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-322615

出 願 人
Applicant(s):

日本碍子株式会社

RECEIVED
FEB 7 2002
TC 1700

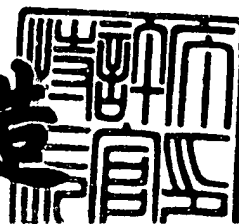
BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年11月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 願

【整理番号】 0613

【提出日】 平成12年10月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00
C04B 35/00

【発明の名称】 低体積抵抗材料、窒化アルミニウム焼結体、半導体製造用部材およびフラットパネルディスプレイ装置

【請求項の数】 22

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 勝田 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 吉川 潤

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 榊田 昌明

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703804

【書類名】 書

【発明の名称】 低体積抵抗材料、窒化アルミニウム焼結体、半導体製造用部材およびフラットパネルディスプレイ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0.04 mol % 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含み、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、低体積抵抗材料。

【請求項 2】 前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が SmAlO_3 相及び $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】 前記窒化アルミニウムの粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の材料。

【請求項 4】 サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が 0.05 - 0.5 であることを特徴とする、請求項 1 - 3 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 5】 室温から 300℃ における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であることを特徴とする、請求項 1 - 4 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 6】 前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項 1 - 5 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 7】 窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0.04 mol % 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相、 SmAlO_3 相および $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含み、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 8】 前記窒化アルミニウムの粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項 7 記載の焼結体。

【請求項 9】 サマリウムの酸化物換算含有量に対するアルミナ含有量のモル比 (

$\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ が 0.05-0.5であることを特徴とする、請求項7または8記載の焼結体。

【請求項10】室温から300℃における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーが0.4 eV以下であることを特徴とする、請求項7-9のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項11】前記 SmAlO_3 相および $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項7-10のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項12】窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを含有する窒化アルミニウム焼結体によって、少なくとも一部が構成されていることを特徴とする、半導体製造用部材。

【請求項13】前記窒化アルミニウム焼結体の室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項12記載の部材。

【請求項14】前記窒化アルミニウム焼結体が、サマリウムを酸化物換算で0.04mol%以上含有しており、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含むことを特徴とする、請求項12または13記載の部材。

【請求項15】前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が SmAlO_3 相及び $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含むことを特徴とする、請求項12-14のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項16】前記窒化アルミニウムの粒子の平均粒径が3 μm 以上であることを特徴とする、請求項12-15のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項17】サマリウムの酸化物換算含有量に対するアルミナ含有量のモル比($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$)が0.05-0.5であることを特徴とする、請求項12-16のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項18】室温から300℃における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーが0.4 eV以下であることを特徴とする、請求項12-17のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項19】前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしている

ことを特徴とする、請求項 2-18 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 20】前記窒化アルミニウム焼結体からなる基材と、この基材中に埋設されている金属部材とを備えて、ることを特徴とする、請求項 12-19 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 21】前記金属電極が少なくとも静電チャック電極を含むことを特徴とする、請求項 20 記載の部材。

【請求項 22】窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0.04 mol % 以上含有しており、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含み、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である窒化アルミニウム焼結体によって、少なくとも一部が構成されていることを特徴とする、フラットパネルディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックからなる低体積抵抗材料、およびこれを利用した半導体製造用部材、フラットパネルディスプレイ装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体ウエハーを吸着し、保持する方法としては、ジョンソン・ラーベック力を利用した静電チャック方式が有用である。静電チャックの基材の体積抵抗率を $10^8 - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ とすることにより、高い吸着力と高い応答性とを得ることができる。従って、静電チャックを開発する際のポイントは、基材の体積抵抗率を、使用温度範囲において $10^8 - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ に制御することである。

【0003】例えば、本出願人は、特開平 9-315867 号公報において、高純度の窒化アルミニウムに酸化イットリウムを微量添加することによって、その体積抵抗率を室温で $10^8 - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ に制御できることを開示した。

【0004】また、特公昭 63-46032 号公報においては、酸素を 1 重量% 含む窒化アルミニウムを主成分とし、これにイットリウム、ランタン、プロセオジウム、ニオブ、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウムの酸化物を 0.01

ー 1 5 重量% 添加した原料を成形、焼結して、酸素を 0. 0 1 - 2 0 重量% 含む、熱伝導率の窒化アルミニウム焼結体を製造しようとしている（請求の範囲）。この実施例においては、酸素を 1 重量% 含有する窒化アルミニウム粉末（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）に酸化サマリウム粉末を 3 重量% 添加し、混合し、圧力 $300\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 1800°C で 1 時間ホットプレスすることによって、室温での熱伝導率が $121\ \text{W}\cdot\text{m}/\text{k}$ の焼結体を得ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平 9 - 3 1 5 8 6 7 号公報においては、イットリウム以外の希土類元素の添加による窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率への効果は問題としていない。また、特公昭 6 3 - 4 6 0 3 2 号公報においては、窒化アルミニウム原料粉末に希土類元素を添加しているが、この目的は熱伝導率の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることに過ぎず、体積抵抗率の変化に着目していない。

【0006】本発明の課題は、窒化アルミニウム焼結体をベースとし、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低体積抵抗材料を提供することである。

【0007】また、本発明の課題は、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0. 0 4 m o l % 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含み、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（更に好ましくは $1 \times 10^{12}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）であることを特徴とする、低体積抵抗材料に係るものである。

【0009】また、本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0. 0 4 m o l % 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相、 SmAlO_3 相および $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含み、室温におけ

る体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

【0010】前記窒化アルミニウム焼結体におけるアルミニウムの含有量は、窒化アルミニウム粒子が主相として、在し得るだけの量である必要があり、好ましくは35重量%以上であり、更に好ましくは50重量%以上である。

【0011】本発明者は、窒化アルミニウム焼結体において、サマリウムを酸化物換算で0.04mol%以上含有させるのと共に、焼結体中に窒化アルミニウム相以外に少なくとも窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相を生成させた場合に、焼結体の室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となることを見出した。このような、サマリウムの添加による体積抵抗率の低減作用は知られていない。

【0012】また、本発明者は、体積抵抗率が低下した窒化アルミニウム焼結体の微構造および組成を詳細に検討していく過程において、焼結体中に SmAlO_3 相及び $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相が生成している場合に、特に焼結体の体積抵抗率の低下作用が著しいことを見出した。

【0013】また、体積抵抗率の低下した焼結体の微構造を、後述する各種の機器によって分析する過程で、焼結体中に窒化アルミニウム粒子を包囲していくような形でサマリウム-アルミニウム酸化物相が連続的に生成し、微細な網目構造を生成していることを突き止めた。こうした微細な網目構造が、焼結体の体積抵抗率の低下に寄与しているものと思われる。

【0014】なお、特公昭63-46032号公報においては、酸化サマリウムを希土類元素に換算して3重量%添加し、ホットプレスすることで、窒化アルミニウム焼結体を得ている。しかし、この焼結体の体積抵抗率の変化は認識されていない。また、 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相の析出と体積抵抗率との関係や、焼結体の微細な網目構造の認識は一切記載されていないし、当時の技術では認識し得ない。

【0015】本発明の作用効果を得る上で、サマリウムの含有量は、酸化物換算で0.05mol%以上であることが更に好ましい。

【0016】また、サマリウムの含有量が多くなり過ぎると、窒化アルミニウムの高熱伝導性が失われる傾向がある。この観点からは、サマリウムの含有量は、

酸化物換算で 1 0 m o l % 以下であることが好ましく、5 m o l % 以下であることが更に好ましい。

【0 0 1 7】更に、本発明の焼結体または低体積抵抗材料は、高温領域、例えば 3 0 0 °C 以下の領域においても、体積抵抗率の変化が大きいという特徴を有しており、室温から 3 0 0 °C における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーを 0 . 4 e V 以下に調節可能なものである。これによって、例えば室温から 3 0 0 °C までの広い範囲にわたって、体積抵抗率を狭い範囲、好ましくは $1 \times 1 0^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 1 0^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に抑制することが可能となった。このように、体積抵抗率の温度依存性が小さいことは、後述する半導体製造用部材のサセプターや静電チャック、フラットパネルディスプレイ装置の分野において重要である。

【0 0 1 8】サマリウム-アルミニウム酸化物相は、好ましくは、 SmAlO_3 相及び $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含む。これらの相は、相図を参照しつつ、X線回折装置によって実施例記載の条件で同定できる。

【0 0 1 9】窒化アルミニウムの粒子の平均粒径は、3 μm 以上であることが好ましく、2 0 μm 以下であることが好ましい。

【0 0 2 0】本発明者は、更に焼結体中におけるアルミナおよび酸化サマリウムの含有量を検討し、サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) を 0 . 0 5 - 0 . 5 に制御することによって、焼結体の室温における体積抵抗率が更に顕著に低下することを見出した。ここで、(Sm2O3含有量) は、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるサマリウム量の分析値より Sm2O3 として算出する。焼結体中の全酸素量より、Sm2O3 保有酸素量を差し引いた残りの酸素が、Al2O3 の形で存在するものと仮定し、Al2O3 含有量を算出する。

【0 0 2 1】($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) は、更に 0 . 0 8 以上とすることが好ましく、0 . 4 以下とすることが更に好ましい。

【0 0 2 2】本発明において、サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることが好ましい。ここで、網目構造とは、窒化アルミニウム粒子の粒界に沿ってサマリウム-アルミニウム酸化物相が存在しており、隣接する 2 つの

窒化アルミニウム粒子の「」各サマリウム＝アルミニウム酸化物相が、連続していることを意味している。した構造は、E P M Aによって確認できる。

【0 0 2 3】本発明の窒化アルミニウム焼結体では、好ましくは、炭素の含有量が0. 0 5重量%以下である。

【0 0 2 4】窒化アルミニウム焼結体の相対密度は、9 5 %以上であることが好ましい。

【0 0 2 5】また、半導体用途等の高度に不純物を嫌う用途に適した高耐蝕性の焼結体を提供するという観点からは、アルミニウムおよび希土類元素（サマリウムを含む）を除く金属元素の含有量を1 0 0 p p m以下とすることが好ましく、5 0 p p m以下とすることが一層好ましい。

【0 0 2 6】窒化アルミニウムの原料は、直接窒化法、還元窒化法、アルキルアルミニウムからの気相合成法などの種々の製法によるものを使用できる。

【0 0 2 7】窒化アルミニウムの原料粉末に対して、硝酸サマリウム、硫酸サマリウム、シュウ酸サマリウムなど、加熱によって酸化サマリウムを生成する化合物（酸化サマリウム前駆体）を添加できる。酸化サマリウム前駆体は、粉末の状態で添加できる。また、硝酸サマリウム、硫酸サマリウムなどの化合物を溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を原料粉末に添加できる。このように、酸化サマリウム前駆体を溶媒中に溶解させた場合には、窒化アルミニウム粒子間にサマリウムを高度に分散させることができる。

【0 0 2 8】焼結体の成形は、乾式プレス、ドクターブレード法、押し出し、鋳込み等公知の方法を適用できる。

【0 0 2 9】本発明の焼結体は、ホットプレス焼成によることが好ましく、被焼成体を5 0 k g f / c m² 以上の圧力下でホットプレス焼結させることが好ましい。

【0 0 3 0】サマリウムを微量添加した本発明の窒化アルミニウム焼結体において、場合によっては一部の焼結体の表面に、赤褐色から茶色の色むらが発生することを見出した。ただし、この色むらに対応するような各種特性の変化は一切観測されていない。

【0 0 3 1】そして、焼結温度を1 7 7 5℃－1 8 2 5℃に制御することによっ

て、このような色ムラを発生することなく、焼結体の低体積抵抗化が可能であることを見出した。

【0032】本発明の焼結体はシリコンウェハーの処理装置や液晶ディスプレイ製造装置のような半導体製造装置内の各種部材として、好適に用いることができる。また、フラットパネルディスプレイ装置における基板として好適である。

【0033】また、本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを含有する窒化アルミニウム焼結体によって、少なくとも一部が構成されていることを特徴とする、半導体製造用部材に係るものである。

【0034】サマリウムは、前述のように窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率を制御する作用を有しているので、半導体製造用部材の使用態様に合わせてその体積抵抗率を制御する上で有用である。しかも、サマリウムのハロゲン化合物は、高融点を有するため、高温での蒸気圧が極めて低い。従って、サマリウムを含有する窒化アルミニウム焼結体が、半導体製造用部材が腐食性ガス、特にハロゲン系腐食性ガスに曝露された場合において、半導体汚染が少ない。

【0035】この半導体製造用部材は、特に好ましくは、半導体製造装置用のサセプター等の耐蝕性部材である。また、この耐蝕性部材中に金属部材を埋設してなる金属埋設品に対して好適である。耐蝕性部材としては、例えば半導体製造装置中に設置されるサセプター、リング、ドーム等を例示できる。サセプター中には、抵抗発熱体、静電チャック電極、高周波発生用電極等を埋設できる。

【0036】また、本発明の焼結体は前記のように抵抗値が低く、かつ高純度であることから、静電チャックの基材に対して特に有用である。この静電チャックの基材の内部には、静電チャック電極の他、抵抗発熱体、プラズマ発生用電極等を更に埋設できる。

【0037】特に、ジョンソンラーベック力を利用した静電チャックでは、高吸着力と高応答性を得るために、基材材料の体積抵抗率を $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に制御することが望ましい。窒化アルミニウム焼結体はハロゲンガスに対する高耐食性を有するため、半導体製造用部材に好適である。本出願人は、室温で $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を有する窒化アルミニウム焼結体として、Y2O3微量添加材料(特開平9-315867号)、CeO2微量添加材料(特願

2000-232598 号)を開発した。しかしながら、これらの材料は抵抗の温度依存性が大きく、静電チャックとして使用できる温度範囲は100℃幅程度であった。

【0038】ところが、本発明の、 μ は、前述のように体積抵抗率の温度依存性を小さくできるので、例えば室温から300℃までの範囲にわたって、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に制御可能である。これによって、1種類の静電チャックによって、ハロゲン系腐食性ガスに対する耐蝕性を保持しつつ、広範囲な温度域で、例えば室温から300℃において使用可能となった。

【0039】

【実施例】以下、実際に窒化アルミニウム焼結体を製造し、その特性を評価した。

【0040】(1) 窒化アルミニウム／酸化サマリウム混合粉末の調製

AlN粉末は、市販の還元窒化粉末2種類(A: 酸素含有量0.97wt%, B:0.87wt%)及び、気相合成粉末2種類(C:0.44wt%, D:1.20wt%)の計4種類を使用した。酸化サマリウム粉末は市販の純度99.9%以上、平均粒径1.1 μm のものを使用した。

【0041】各粉末を表1、表4に示すモル比となるよう秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒とし、ナイロン製のポット及び玉石を用いて4hr 湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、110℃で乾燥した。更に、乾燥粉末を450℃で5hr、大気雰囲気中で熱処理し、湿式混合中に混入したカーボン成分を焼失除去し、原料粉末を作製した。なお、調合粉末のmol%は、AlN、Sm₂O₃粉末とも不純物含有量を見捨て算出した割合を示す。

【0042】(2) 成形、焼成

(1)により得た原料粉末を200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形し、 ϕ 100mmで厚さ20mm程度の円盤状成形体を作製し、焼成用黒鉛モールドに収納した。

【0043】焼成はホットプレス法を用いた。プレス圧力200kgf/cm²、焼成温度1700～1900℃で4時間保持したのち、冷却した。雰囲気は、室温から1000℃までは真空とし、1000℃から焼成温度までは1.5kgf/cm²の窒素ガスを導入した。

【0044】(3) 評価

得られた焼結体を加工し、以下の評価を行った。

(密度、開気孔率) 純水を媒質としたアルキメデス法により測定。

(金属成分含有量) 誘導結合プラズマ (ICP) 発光スペクトル分析により定量

。

(Sm₂O₃ 含有量) ICP による Sm 定量値より、Sm₂O₃ 量に換算。

(酸素量) 不活性ガス融解赤外線吸収法により定量。

(炭素量) 高周波加熱赤外線吸収法により定量。

(Al₂O₃ 含有量) 焼結体含有酸素量から Sm₂O₃ 含有酸素量を引き、残りの酸素量が全て Al₂O₃ であるとして算出。

(焼結体組成) 上記方法により算出した Sm₂O₃、Al₂O₃ 含有量を 100 から除算し、残りを AlN 含有量とした。AlN+Sm₂O₃+Al₂O₃=100mol% である。

(結晶相) X線回折装置により同定。測定条件は CuK α、50kV、300mA、2θ=20-70° : 回転対陰極型 X線回折装置「理学電機製「RINT」」

(体積抵抗率) JIS C2141 に準じた方法により、真空雰囲気下で室温から 400℃ 程度まで測定した。試験片形状は 50×50×1mm とし、主電極径 20mm、ガード電極内径 30mm、ガード電極外径 40mm、印加電極径 45mm となるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は 500V/mm とし、電圧印加後 1 分時の電流を読みとり、体積抵抗率を算出。

【0045】 (活性化エネルギー) 室温から 300℃ までの体積抵抗の温度依存性の活性化エネルギー (E_a) を、以下の式により算出した。 $\ln \sigma = A - E_a / (kT)$, σ

(電気伝導率) = $1 / \rho$, ρ : 体積抵抗率, k : ボルツマン定数,

T : 絶対温度, A : 定数

(熱伝導率) レーザーフラッシュ法により測定。

(曲げ強度) JIS R1601 による室温四点曲げ強度を測定。

(AlN 粒子の粒径) 焼結体を研磨し電子顕微鏡により微構造観察を行い、30ヶの粒径を平均。

(微構造観察) EPMA により各元素の分布状態を解析。

【0046】 以下、各例の評価内容を説明する。

(1) 実施例 1 (表 1、表 2)

AlN粉末としてAl₂O₃とSm₂O₃を0.235mol%添加した原料粉末を1800℃で焼成し、密度3.3g/cm³、開気孔率0.04%の緻密体を得た。

焼結体中の酸素、Sm、炭素含量は表1に記載の通りであった。また、Sm₂O₃換算量とAl₂O₃換算量のモル比は、 $m_{203}/Al_{203}=0.258$ であった。

室温(25℃)における体積抵抗率は 6×10^{10} (表2には6E+10と表記した。以下同じ表記方法を採用している) $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、300℃では $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0047】

【表 1】

	原粉粉末			燒結特性							
	AlN粉末		Sm ₂ O ₃	條件	析出值			Sm ₂ O ₃ 換算量	Al ₂ O ₃ 換算量	Sm ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	
	種類	酸素含有量			最高溫度	O含有量	Sm含有量				C含有量
		wt%	mol%	℃	wt%	wt%	wt%	mol%	mol%	mol 比	
實施例1	A	0.97	0.23	1800	1.19	1.53	0.029	0.214	0.831	0.258	
實施例2	A	0.97	0.12	1800	0.94	0.69	0.029	0.096	0.721	0.133	
實施例3	A	0.97	0.35	1800	1.23	1.87	0.034	0.263	0.821	0.320	
實施例4	A	0.97	0.06	1900	0.81	0.35	0.030	0.048	0.653	0.074	
實施例5	A	0.97	0.23	1900	0.52	0.43	0.028	0.059	0.389	0.152	
實施例6	B	0.87	0.12	1800	0.85	0.70	0.030	0.097	0.641	0.151	
實施例7	B	0.87	0.23	1800	1.06	1.43	0.030	0.200	0.729	0.274	
實施例8	C	0.44	0.06	1800	0.67	0.37	0.038	0.051	0.528	0.097	
實施例9	C	0.44	0.12	1800	0.71	0.74	0.040	0.102	0.513	0.199	
實施例10	D	1.20	0.35	1800	1.44	1.84	0.037	0.259	1.013	0.256	
比較例1	A	0.97	0.02	1800	0.80	0.16	0.031	0.022	0.669	0.033	
比較例2	A	0.97	0.06	1700	0.85	0.37	0.031	0.051	0.685	0.075	
比較例3	A	0.97	0.58	1800	1.52	3.55	0.034	0.508	0.856	0.594	
比較例4	B	0.87	0.35	1800	1.19	2.17	0.033	0.306	0.745	0.410	
比較例5	C	0.44	0.23	1800	0.82	1.50	0.039	0.209	0.507	0.412	

【0048】

【表 2】

	焼結体特性								
	開気 孔率	見掛 密度	抵抗 25℃	抵抗 300℃	活性化 エネルギー	曲げ 強度	熱伝 導率	AIN の 平均 粒径	結晶相(AINを除く)
	%	g/cm ³	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \cdot \text{cm}$	eV	MPa	W/mK	μm	
実施例1	0.05	3.30	6E+10	1E+08	0.35	370	101	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例2	0.04	3.28	4E+11	6E+08	0.35	344	95	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例3	0.02	3.33	6E+11	1E+09	0.34	396	107	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例4	0.05	3.27	9E+10	2E+08	0.33	406	89	6	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例5	0.04	3.27	1E+11	2E+08	0.34	399	120	6	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例6	0.04	3.28	2E+11	2E+08	0.37	458	98	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例7	0.02	3.30	3E+11	4E+08	0.35	448	105	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例8	0.07	3.27	8E+11	9E+08	0.37	399	93	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例9	0.04	3.28	7E+11	9E+08	0.36	388	100	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例10	0.08	3.34	7E+10	1E+08	0.35	364	102	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例1	0.04	3.26	4E+15	1E+11	1.13*	387	96	4	SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例2	0.07	3.27	3E+15	5E+10	1.14*	368	97	2	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例3	0.05	3.36	1E+15	9E+10	1.18*	444	121	4	SmAlO ₃
比較例4	0.02	3.32	3E+14	1E+11	0.88*	440	111	4	SmAlO ₃
比較例5	0.03	3.30	9E+13	1E+09	1.01*	436	110	4	SmAlO ₃

★ 測定温度範囲：150～400℃

【0049】体積抵抗率の温度依存性のグラフを図1に示す。図1中には実施例2及び比較例6～8の各材料の体積抵抗率も併せて示した。各材料の活性化エネルギー（抵抗の温度依存性の傾き）は、実施例1で0.34eV(25～300℃)、実施例2で0.35eV(25～300℃)、比較例6で1.0eV(150～400℃)、比較例7及び8で0.71, 0.69eV(25～170℃)であり、開発材料の活性化エネルギーは他材料に比べ非常に小さい。

【0050】静電チャックとして好適な体積抵抗範囲が $1\text{e}12 \sim 1\text{e}8$ (1×10^{12}

-1×10^8) $\Omega \cdot \text{cm}$ となると、その温度範囲は、実施例 1 の材料では $-30 \sim 300$ $^{\circ}\text{C}$ 、実施例 2 では $0 \sim 300$ $^{\circ}\text{C}$ 、比較例 6 では $150 \sim 400$ $^{\circ}\text{C}$ 、比較例 7 及び 8 では $0 \sim 120$ $^{\circ}\text{C}$ となる。て、本発明材料は、従来材料に比べ非常に広温度範囲で静電チャックに適用可能である。

【0051】強度、熱伝導率及び AlN の平均粒径は、表 2 に記載の通りである。X線回折測定によるピークプロファイルを図 2 に示す。図 2 より、AlN 相(JCPDS No.25-1133)と SmAlO₃相(JCPDS No.46-0394)が同定された。これら以外に $2\theta = 19$ 、 20 、 22° 等に異相が認められた。この異相に対応するピーク位置は、おおむね CeAl₁₁O₁₈ 相(JCPDS No.48-0055)と一致していることから、CeAl₁₁O₁₈ 相と同一の構造を有する SmAl₁₁O₁₈ 相であると同定した。なお、SmAl₁₁O₁₈ 相は、図 3 に示す Sm₂O₃ - Al₂O₃ 系の状態図においてその存在が確証されている(Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement, Fig. 4369)。

【0052】EPMAによる焼結体中の Sm の分布を図 4 に示す。参考として比較例 3 の材料中の Sm の分布を図 5 に示した。なお、図 4、図 5 には、Sm 以外にも、N、O、Al 元素の分布も示されている。図 4、5 において、明るい部分ほど Sm が多く存在する状態を示す(右端の色調スケールを参照)。なお、図 6 には、図 4 におけるサマリウムの部分だけを拡大して示し、図 7 には、図 5 におけるサマリウムの部分だけを拡大して示す。

【0053】図 4、図 5 より、実施例 1 及び比較例 3 の材料においては、共に Sm が AlN マトリックス中に球状に分布した Sm 相(図中 A 部)が認められる。更に実施例 1 の材料では、A 部分よりも Sm 濃度が希薄で AlN 粒界部に網目状に分布した相(図中 B)が認められる。これら Sm 濃度が周囲とは異なる相の構成物質は、X線回折測定により同定された Sm 構成相との関係から推定できた。この結果、球状の Sm 高濃度相(A)が SmAlO₃であり、網目状の希薄相(B)が SmAl₁₁O₁₈ であると推察する。実施例 1 の材料は、SmAl₁₁O₁₈ 相が AlN 粒界に網目状に存在することにより低抵抗化したものと推察される。

【0054】(2) 実施例 2-10

製造条件、特性は表 1、2 に記載の通りである。

AlN 粉末 B、C、D を使用した場合についても、実施例 1 とほぼ同様な特性

を有するSm2O₃含有量範囲に在する。特に、低酸素含有AlN粉末であるCを使用した場合には、低抵抗化は低Sm2O₃添加量側にシフトしていた。逆に、高酸素含有AlN粉末であるLを使用した場合には、低抵抗化組成は高添加量側にシフトしていた。従って、窒化ミニウム焼結体の体積抵抗率は、Sm2O₃含有量(mol%)に加えて、Sm2O₃/Al₂O₃含有量の比(mol比)によっても制御可能なことが判明した。

【0055】(3) 比較例6-8(表3)

比較例6は、助剤無添加系のAlN焼結体である。室温での体積抵抗率が $2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、活性化エネルギーが1.0eV(150 ~ 400℃)と大きい(図1参照)。

【0056】

【表3】

	原粉末			焼成 条件	焼結体特性									
	AlN 粉末		添加 助剤	最高 温度	酸素 含有 量	助剤金 属成分 含有量	見掛 密度	開気 孔率	抵抗 25℃	抵抗 300℃	活性化 エネル ギー	曲げ 強度	熱伝 導率	AlN の 平均 粒径
	種 類	酸素量 重量%		℃	重量 %	重量%	g/cm3	%	Ω・cm	Ω・cm	eV	M Pa	W/mK	μm
比較 例6	A	0.97	なし	1800	0.80	—	3.26	0.04	2E+14	3E+09	0.59*	365	91	3
比較 例7	A	0.97	Y2O3	1900	0.84	0.22	3.27	0.02	8E+10	<1E+7	0.71**	333	92	7
比較 例8	A	0.97	CeO2	1900	0.83	0.37	3.27	0.03	7E+10	<1E+7	0.69**	312	100	6

★ 測定温度範囲: 150 ~ 400℃

★★ 測定温度範囲: 25 ~ 75℃

【0057】比較例7は、Y2O₃微量添加系低抵抗AlN焼結体である。室温における体積抵抗率は $8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗であるが、300℃での抵抗が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、抵抗の温度に対する変化が大きい。活性化エネルギーは0.71eV(25 ~ 170℃)で大きい。

【0058】比較例8は、微量添加系低抵抗AlN焼結体である。比較例7と同様に低抵抗化するが、300℃の抵抗が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、抵抗の温度に対する変化が大きい。活性化エネルギーは0.69eV(25～170℃)と大きい。

【0059】(4) 実施例11-1 (表4、表5)

Al₂O₃粉末とSm₂O₃粉末を添加した以外は、表1、表2の実施例1と同様な方法により、原料粉末、焼結体の作製を行い、焼結体の特性を評価した。Al₂O₃粉末は市販の純度99.9%以上、平均粒径1-2μmのものを使用した。

【0060】

【表4】

	原料粉末				焼成	焼結体特性					
	AlN粉末		調合組成		条件	化学分析値			Sm2O3	Al2O3	Sm2O3/ Al2O3
	種類	酸素含有量	Sm2O3	Al2O3	最高温度	O含有量	Sm含有量	C含有量	換算量	換算量	
		重量%	モル%	モル%	℃	重量%	重量%	重量%	mol%	mol%	mol比
実施例11	A	0.97	0.58	1.11	1800	2.67	2.94	0.03	0.426	1.993	0.214
実施例12	B	0.87	0.35	0.43	1800	1.63	1.83	0.028	0.259	1.180	0.219
実施例13	B	0.87	0.58	1.20	1800	2.68	2.94	0.033	0.426	1.999	0.213
実施例14	B	0.87	1.13	3.04	1800	4.95	5.40	0.034	0.825	3.911	0.211

【0061】

【表 5】

	焼結体特性								
	開気 孔率	見掛 密度	抵抗 25℃	抵抗 300℃	活性化 エネルギー	曲げ 強度	熱伝 導率	AlN の 平均 粒径	結晶相(AlNを除く)
	%	g/cm ³	Ω・cm	Ω・cm	eV	MPa	W/mK	μm	
実施例11	0.05	3.38	1E+10	1E+07	0.36	356	92	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例12	0.02	3.33	4E+10	6E+07	0.35	390	100	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例13	0.04	3.37	6E+09	1E+07	0.34	347	95	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例14	0.13	3.44	2E+09	4E+06	0.33	308	83	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈

【0062】実施例11から14において、焼結体中の ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) 比は0.2程度である。室温での体積抵抗率は、いずれも $1 \times 10^9 - 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗を示すとともに、室温から300℃までの活性化エネルギーは0.33~0.36eVであり小さい。他の特性は表5の通りである。

【0063】即ち、 Al_2O_3 を原料粉末中に添加した場合にも、焼結体中の ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) 比が所定の範囲になるようにSm₂O₃ 添加量を調整することにより、低抵抗及び低活性化エネルギーが得られることを確認した。

【0064】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、窒化アルミニウム焼結体をベースとし、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低体積抵抗材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2、比較例6、7、8の各材料の体積抵抗率の温度変化を示すグラフである。

【図2】実施例1の材料のX線回折チャートである。

【図3】アルミナ-酸化サマリウム相図である。

【図4】実施例1の焼結体について、EPMAによる各元素の分析結果を示す図である。

【図5】比較例3の焼結体について、EPMAによる各元素の分析結果を示す図

【表 5】

	焼結体特性								
	開気 孔率	見掛 密度	抵抗 25℃	抵抗 300℃	イオン 伝導率	曲げ 強度	熱伝 導率	AlN の 平均 粒径	結晶相(AlNを除く)
	%	g/cm ³	Ω・cm	Ω・cm	eV	MPa	W/mK	μm	
実施例11	0.05	3.38	1E+10	1E+07	0.36	356	92	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例12	0.02	3.33	4E+10	6E+07	0.35	390	100	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例13	0.04	3.37	6E+09	1E+07	0.34	347	95	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例14	0.13	3.44	2E+09	4E+06	0.33	308	83	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈

【0062】実施例11から14において、焼結体中の ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) 比は0.2程度である。室温での体積抵抗率は、いずれも $1 \times 10^9 - 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗を示すとともに、室温から300℃までの活性化エネルギーは0.33~0.36eVであり小さい。他の特性は表5の通りである。

【0063】即ち、 Al_2O_3 を原料粉末中に添加した場合にも、焼結体中の ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) 比が所定の範囲になるようにSm2O₃ 添加量を調整することにより、低抵抗及び低活性化エネルギーが得られることを確認した。

【0064】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、窒化アルミニウム焼結体をベースとし、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低体積抵抗材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2、比較例6、7、8の各材料の体積抵抗率の温度変化を示すグラフである。

【図2】実施例1の材料のX線回折チャートである。

【図3】アルミナー酸化サマリウム相図である。

【図4】実施例1の焼結体について、EPMAによる各元素の分析結果を示す図である。

【図5】比較例3の焼結体について、EPMAによる各元素の分析結果を示す図

である。

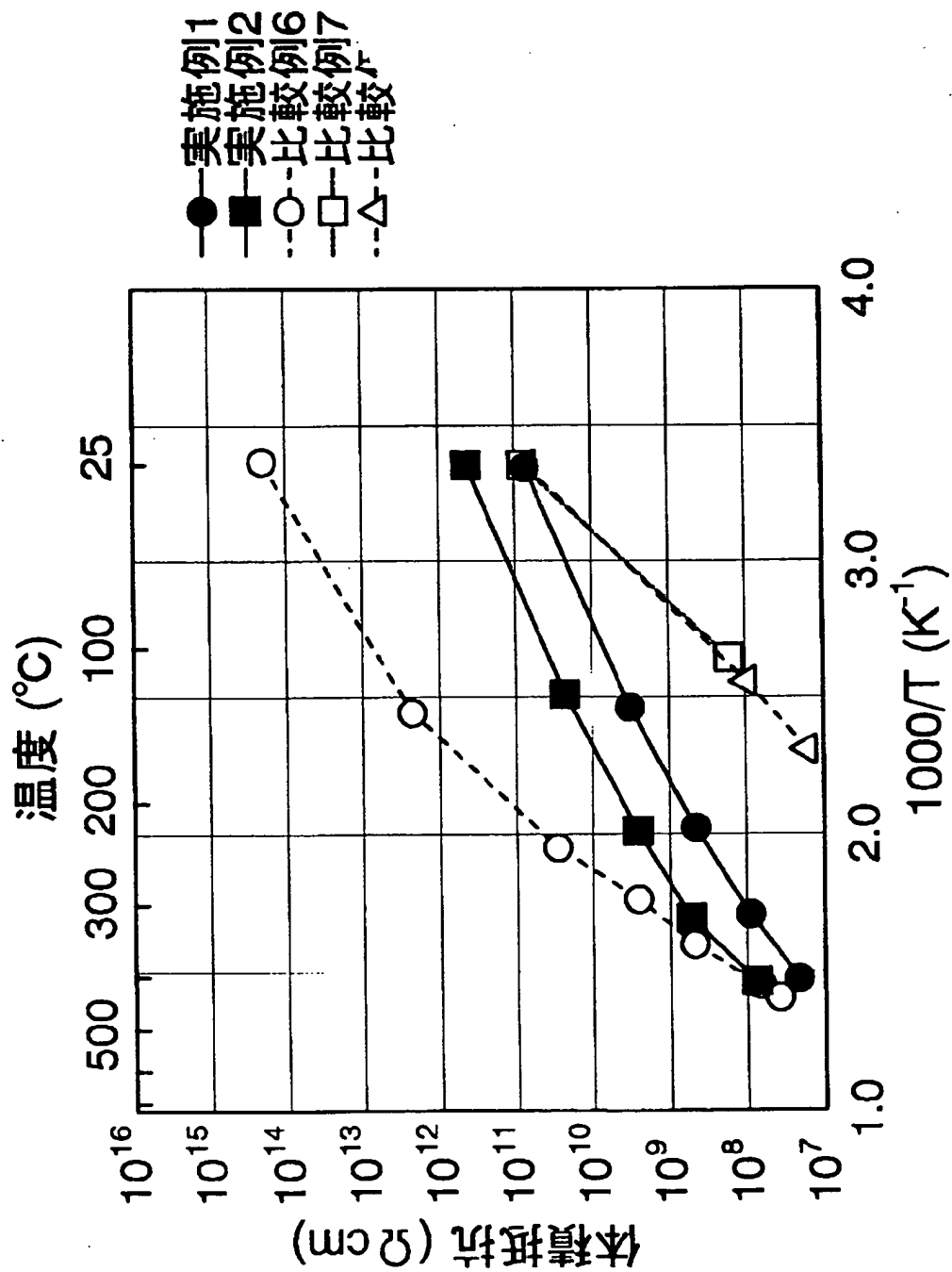
【図 6】 実施例 1 の焼結体について、E P M A によるサマリウムの分析結果を示す図である。

【図 7】 比較例 3 の焼結体について E P M A によるサマリウムを分析結果を示す図である。

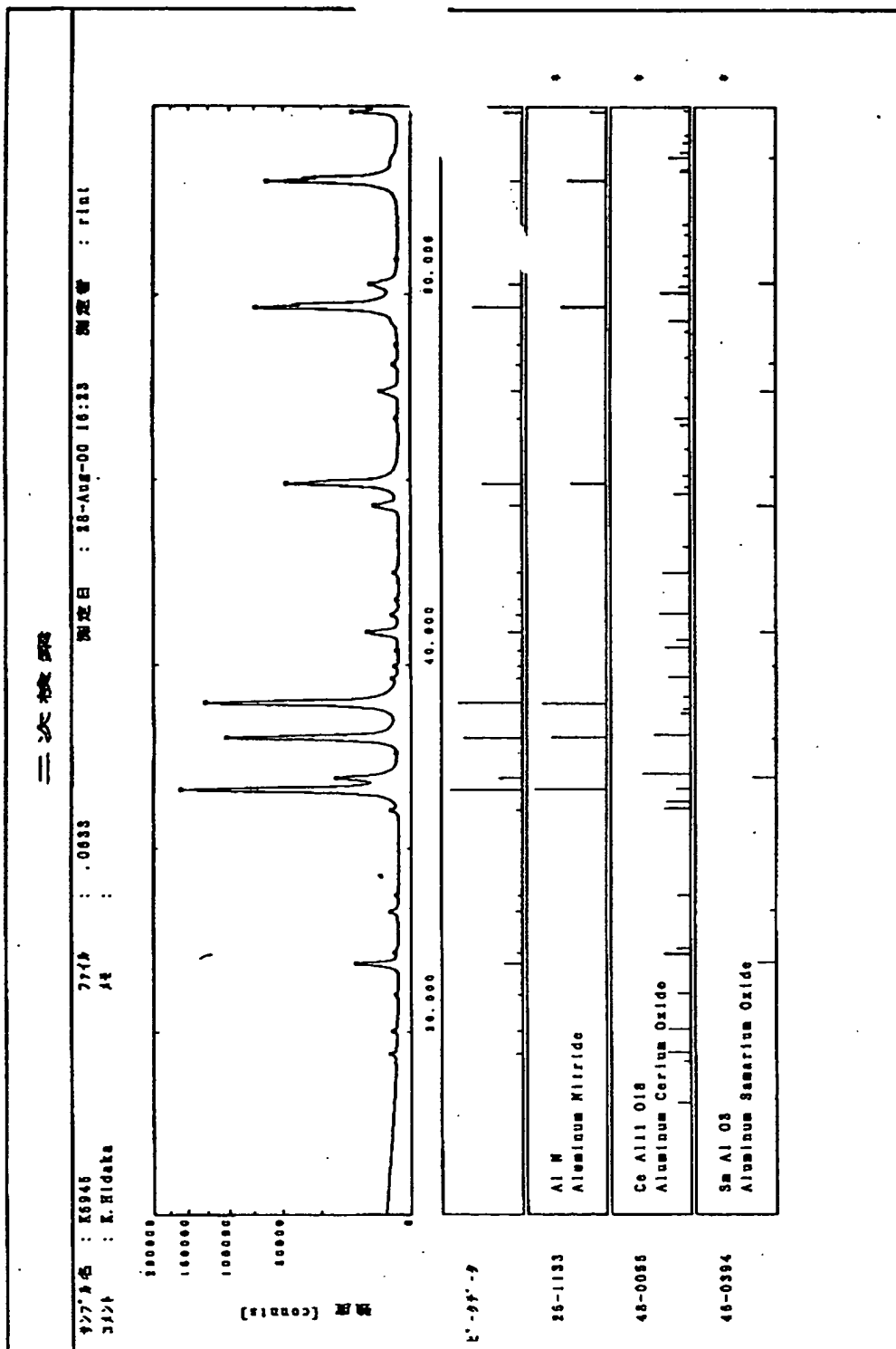
【書類名】

図 1

【図 1】

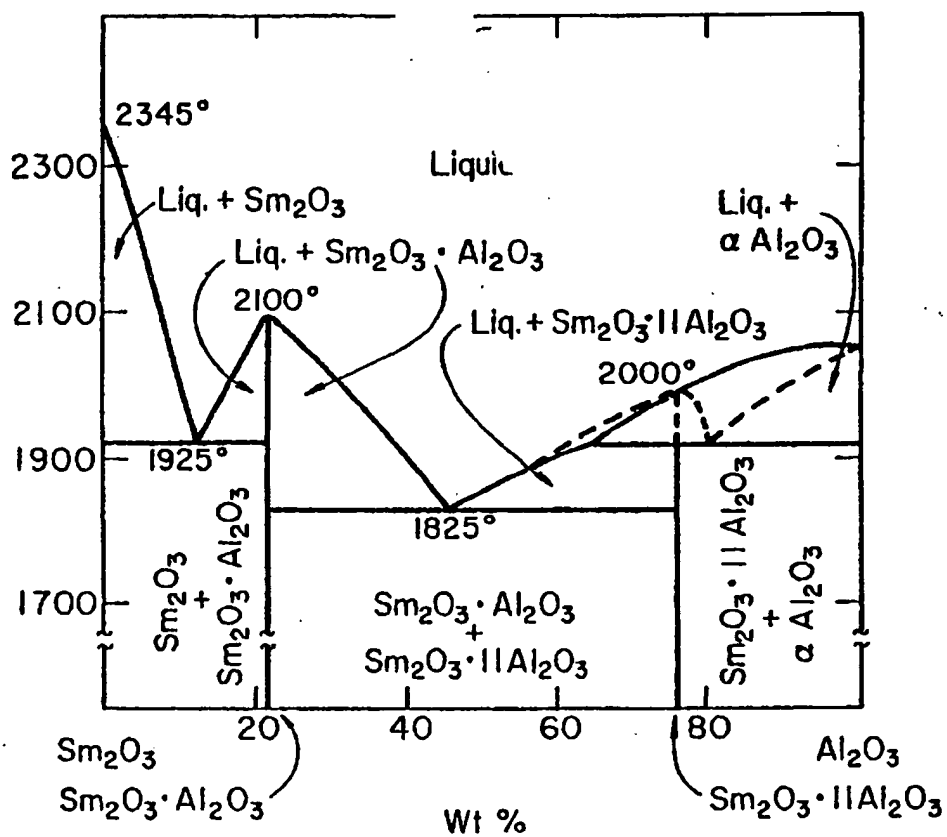


【図2】

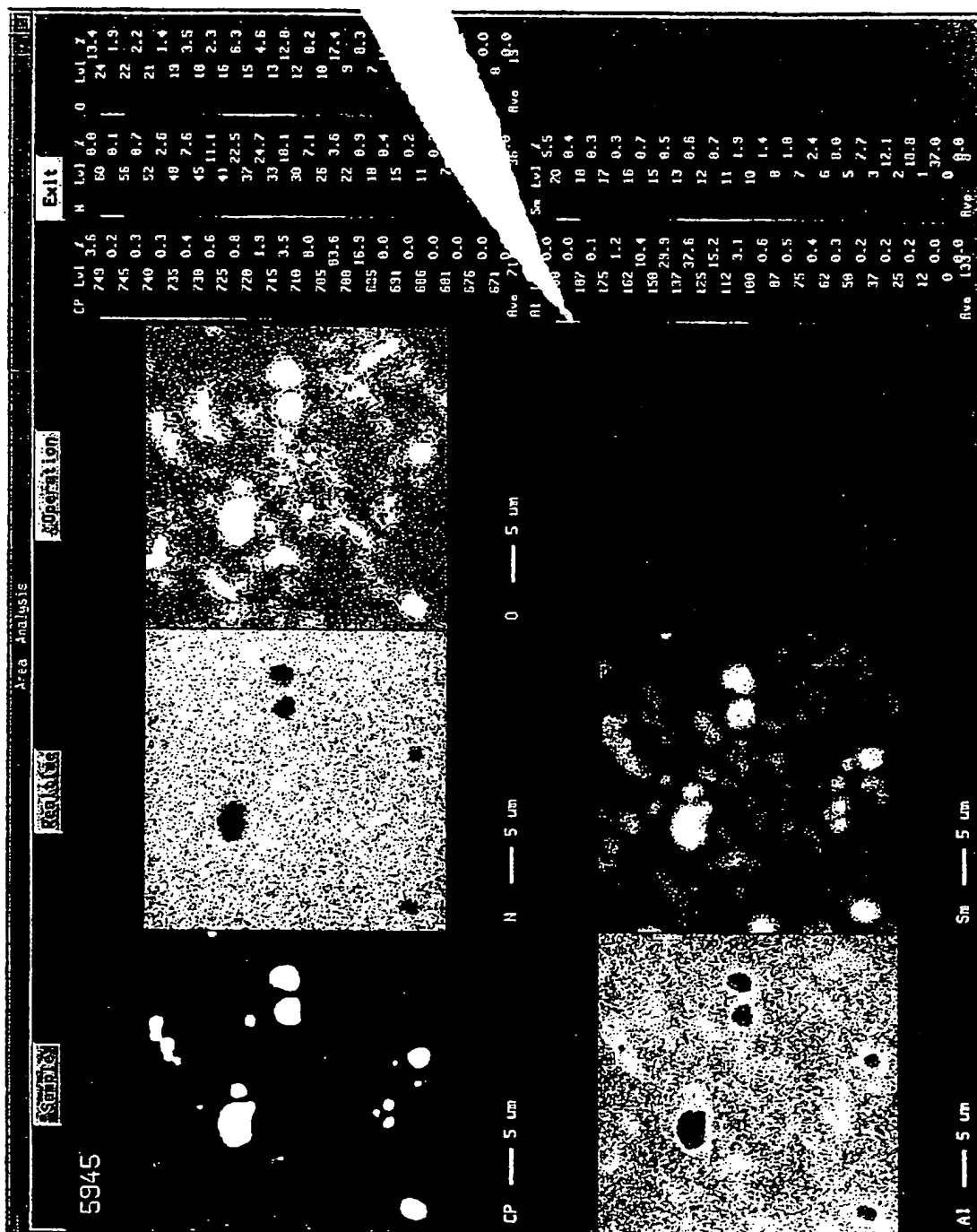


【図3】

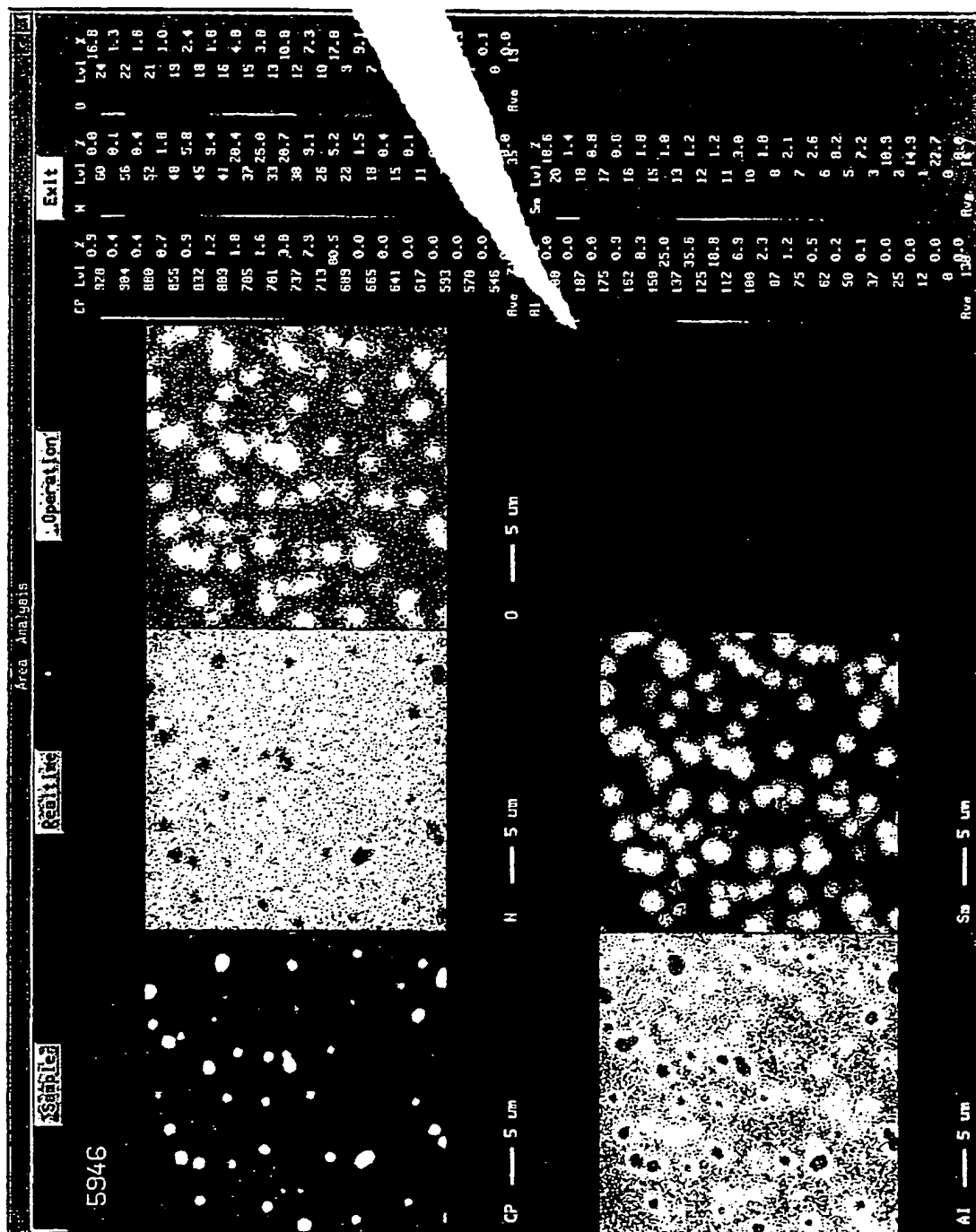
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$



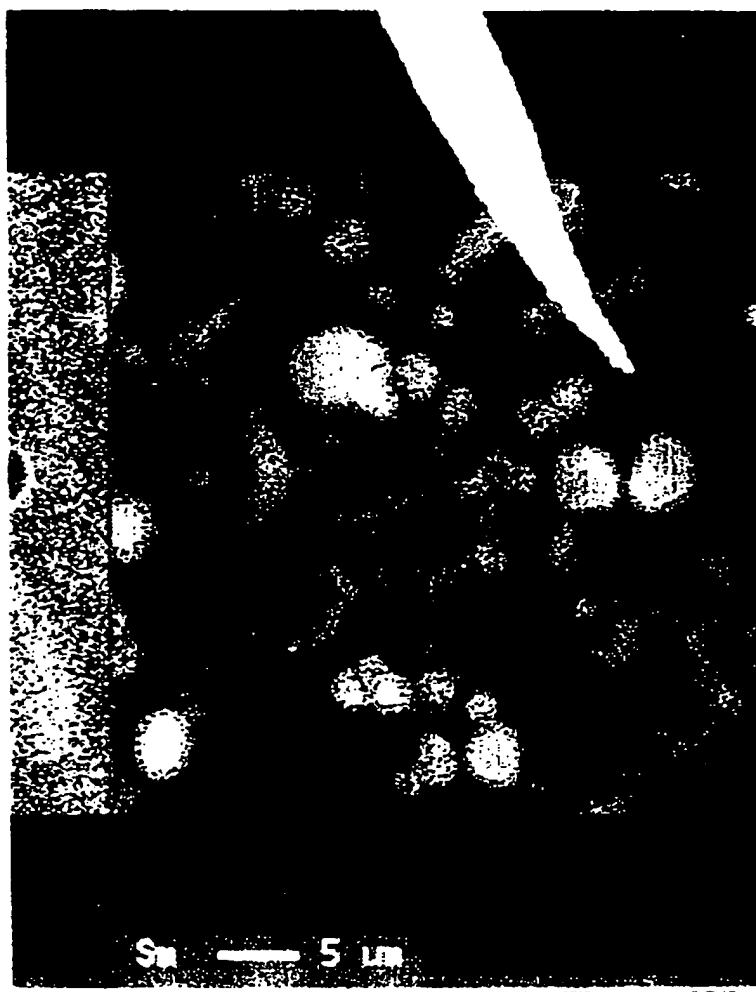
【図 4】



【図 5】



【図6】



【図7】



【】窒化アルミニウム焼結

$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 1×10^{10}

、室温における体積抵抗率が 1×10^{10} 以下の低体積抵抗材料を提供する。

【決手段】窒化アルミニウムを 10 mol\% 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含有し、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

【選択図】 図1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.